

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internati nale des brevets 6: A01N 65/00, 31/04

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 96/16549

(43) Date de publication internati nale:

6 juin 1996 (06.06.96)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR95/01574

(22) Date de dépôt international:

29 novembre 1995 (29.11.95)

(30) Données relatives à la priorité:

94/14399

30 novembre 1994 (30.11.94)* FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ACTION PIN [FR/FR]; 30, rue Gambetta, F-40100 Dax (FR).

(72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BARRANX, Alain [FR/FR]; 10, rue du Bigné, F-40180 Oeyreluy (FR). BARSACO, Michel [FR/FR]; Résidence Rives de l'Adour C320, 6, rue de la Tannerie, F-40100 Dax (FR). DUFAU, Ghislain [FR/FR]; "La Grange aux Palombes", Route des artificiers, F-40100 Dax (FR). LAUILHE, Jean-Paul [FR/FR]; 14, rue Jean-Jacques-Rousseau, F-40990 Saint-Paul-les-Dax (FR).
- (74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS. LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont

- (54) Title: USE OF A COMBINATION OF A TERPENE ALCOHOL AND A NON-BACTERICIDAL SURFACTANT AS A BACTERICIDAL MIXTURE, AND RESULTING COMPOSITION
- (54) Titre: UTILISATION D'UNE COMBINAISON D'ALCOOL TERPENIQUE ET DE TENSIO-ACTIF NON BACTERICIDE EN TANT QUE MELANGE BACTERICIDE ET COMPOSITION EN DECOULANT

(57) Abstract

The use of a combination of (i) at least one terpene alcohol and (ii) at least one non-bactericidal surfactant selected from alkylsulphates, alkylethersulphates, alkylsulphonates, secondary alkane sulphonates, alkylarylsulphonates, α-olefin sulphonates, alkylethersulphonates, alkylsulphosuccinates, alkali metal alkylethersulphosuccinates; alkali metal salts of \alpha-sulphonated fatty acid esters; betaines; alkylglucosides, alkylpolyglucosides and organic esters of alkoxylated non-ionic surfactants; as a bactericidal mixture for controlling both Gram positive and Gram negative bacteria. The bactericidal mixture may be used in disinfectants (particularly cleaning agents) and antiseptics as it contains no phenol derivatives or quaternary ammonium.

(57) Abrégé

La présente invention concerne l'utilisation d'une combinaison (i) d'au moins un alcool terpénique et (ii) d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les alcanes sulfonates secondaires, les alkylarylsulfonates, les a-oléfine sulfonates, les alkyléthersulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin; les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α-sulfonés; les bétaïnes; les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides et les esters organiques de tensio-actifs non ioniques alcoxylés, en tant que mélange bactéricide actif à la fois sur les bactéries gram-négatif et gram-positif. Ce mélange bactéricide peut entrer dans la composition de désinfectants (notamment de nettoyants) et d'antiseptiques, ne contenant pas de dérivés phénoliques ni d'ammoniums quaternaires.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
|----|---------------------------|------------|-----------------------------------|----|-----------------------|
| AU | Australie | GE Géorgie | | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | 1E | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brésil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélanus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique | SD | Soudan |
| CG | Congo | | de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KR | République de Corée | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kazakhstan | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | Li | Liechtenstein | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LK | Sri Lanka | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | LV | Lettonie | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MC | Monaco | TT | Trinité-et-Tobago: |
| DK | Danemark | MD | République de Moldova | UA | Ukraine - |
| ES | Espagne | MG | Madagascar | US | Btars-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | ML | Mali | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | MN | Mongolie | VN | Vict Nam |
| GA | Gabon | | - | | |

WO 96/16549 - 1 - PCT/FR95/01574

"Utilisation d'une combinaison d'alcool terpénique et de tensio-actif non bactéricide en tant que mélange bactéricide et composition en découlant".

La présente invention concerne l'utilisation d'une combinaison d'alcool terpénique et d'au moins un tensio-actif non bactéricide dans une composition désinfectante ou antiseptique possédant une activité bactéricide large spectre, c'est-à-dire à la fois sur les bactéries grampositif et gram-négatif.

Selon la présente invention, on s'Intéresse aux propri és bactéricides des alcools terpéniques, notamment ceux présents dans les huiles essentielles ou l'huile de pin.

Les huiles de pin sont constituées par des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques. Dans ces mélanges, les proportions d'alcools et de carbures terpéniques peuvent être dans un rapport de 20/80 à 95/5, préférentiellement 50/50 à 95/5. Les alcools terpéniques sont essentiellement composés d'alcools terpéniques monocycliques (terpinéols, terpinène-1 ol-4 ...) et en plus faible proportion d'alcools terpéniques tricycliques (fenchol, bornéol ...).

L'huile de pin est connue et employée pour ses propri´tés bactéricides dans des compositions désinfectantes, dans des compositions nettoyantes et désinfectantes, ainsi que dans des compositions antiseptiques. Cependant, l'activité bactéricide de telles compositions est limitée aux bactéries gram-négatif.

En effet les alcools terpéniques, en particulier ceux de l'hulle de pin, en solution, en microémulsion ou en dispersion aqueuse, ne sont pas efficaces contre les micro-organismes gram-positif, tout du moins sous les formes disponibles jusqu'à présent.

Pour obtenir un désinfectant ou un antiseptique présentant un large spectre d'efficacité antibactérienne, on utilise habituellement en combinaison avec l'huile de pin, un ou plusieurs composés présentant une activité bactéricide contre les microorganismes gram-positif.

20

5

10

De façon classique, ces matières actives bactéricides sont choisies parmi les ammoniums quaternaires, les dérivés phénoliques, les aldéhydes, etc. Ces composés présentent toutefois l'inconvénient majeur d'être trop dangereux à certaines concentrations et ne sont donc pas suffisamment inoffensifs vis-à-vis de l'utilisateur.

La présente invention a pour but de fournir une composition désinfectante ou antiseptique ne faisant pas appel à des matières actives bactéricides autres que des alcools terpéniques, notamment ceux contenus dans l'huile de pin, telles que les composés ci-dessus.

10

5

A cet effet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une combinaison (i) d'au moins un alcool terpénique et

(ii) d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkyléthersulfates de métal alcalin, les alkylsulfonates de métal alcalin, les alcanes sulfonates secondaires de métal alcalin, les alkylarylsulfonates de métal alcalin, les α -oléfine sulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkylsulfosuccinates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α -sulfonés, les bétaïnes, les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides et les esters organiques de tensio-actifs non ioniques alcoxylés,

20

15

en tant que mélange bactéricide ou antiseptique actif à la fois sur les bactéries gram-négatif et gram-positif.

25

30

Par "tensio-actif non bactéricide", on entend un tensio-actif qui n'a pas d'activité bactéricide à la dose à laquelle il est amené par dilution de la composition désinfectante ou antiseptique à la dose d'efficacité de cette dernière.

En effet, contrairement à ce qui était communément admis, les présents inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir un produit désinfectant ou antiseptique actif contre les microorganismes gram-négatif et gram-positif en associant simplement l'huile de pin, ou un de ses consti-

10

15

20

25

30

tuants à savoir un alcool terpénique, à un ou des tensio-actifs dépourvus d'activité bactéricide à la dose décrite précédemment.

Comme agent bactéricide, on peut utiliser (i) un mélange d'alcools terpéniques, contenant notamment 30 à 100 % en poids d'alcools terpéniques monocycliques, de préférence 80 à 95 %. En particulier, on peut utiliser un mélange contenant de 70 à 100 % en poids de terpinéols, de préférence 80 à 90 %.

Avantageusement, on peut utiliser (i) un mélange comprenant au moins un alcool terpénique et au moins un carbure terpénique.

De préférence, les proportions pondérales d'alcool(s) terpénique(s) et de carbure(s) terpénique(s) sont dans un rapport de 20/80 à 95/5, plus particulièrement 50/50 à 95/5.

En ce cas, on peut utiliser comme mélange (i) de l'huile de pin. Cette dernière peut être d'origine naturelle ou de synthèse, obtenue par exemple par hydratation catalytique de $l'\alpha$ -pinène.

De préférence, les tensio-actifs (ii) de type sels de métal alcalin employés sont choisis parmi les sels de sodium et de potassium.

On préfère particulièrement les alkylsulfates de sodium n C_8-C_{22} , notamment le laurylsulfate de sodium, et les alkyléthersulfates de sodium en C_8-C_{22} , notamment le lauryl éther sulfate de sodium.

De même, on préfère particulièrement les alkylsulfonates de sodium en C_8-C_{22} , les alcanes sulfonates secondaires de sodium en $C_{13}-C_{18}$ ou paraffine sulfonate de sodium, les alkyl éther sulfonates de sodium en C_8-C_{22} , et les alkyl (C_9-C_{15}) arylsulfonates de sodium, notamment le dodécylbenzènesulfonate de sodium, et les α -oléfine sulfonates de sodium en $C_{12}-C_{20}$.

Parmi les sulfosuccinates, on préfère les alkyl et dialkylsul-fosuccinates de sodium en C_8-C_{22} , notamment les dioctylsulfosuccinates de sodium où la chaîne octyle peut être droite ou ramifiée, ainsi que les alkyléth rsulfosuccinates de sodium en C_8-C_{22} , n tamm nt un lauryl

10

15

25

30

éth rsulfosuccinate de sodium.

Parmi les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α -sulfonés, on peut citer des sels alcalins des esters, notamment méthyliques, d'acide gras en C_8 - C_{22} α -sulfoné, notamment des sels de sodium de 2-sulfolaurate d'alkyle.

Les bétaïnes utilisables sont de préférence des alkylamidobétaïnes en C_8-C_{22} où la chaîne alkyle est avantageusement dérivée d'acides de coco.

Le tensio-actif peut également être avantageusem nt choisi parmi les alkylglucosides et les alkylpolyglucosides, qui sont les produits de réaction d'un alcool et d'un ose ou d'un polyose.

On peut citer notamment les produits répondant à la formule suivante :

HO

OH

OH

OH

$$C_n^{-H}$$
 C_n^{-H}

20 dans laquelle x vaut 1 à 6 et n vaut 4 à 18.

Les tensio-actifs de type esters organiques de tensio-actifs non-ioniques alcoxylés utilisés peuvent être notamment des mono, di ou triesters dérivés d'hydroxyacides polycarboxyliques du type acides citrique ou tartrique, en particulier des diesters citriques et monoesters tartriques. On préfère les produits comprenant une chaîne de tensio-actif non-ionique alcoxylé de type R-O[(CH₂)_m-O]_n où R est un groupe alkyle en C₄-C₂₀, m vaut 2 ou 3 et n est compris entre 1 et 20. Les produits obt nus par condensation d'une ou plusieurs chaînes d'alcools gras alcoxylés avec un hydroxyacide polycarboxylique peuvent être présentés sous formes acide ou n utralisé . On utilise préférentiellement les tensio-actifs obtenus par

10

15

20

25

condensation d'alcool laurique éthoxylé avec de l'acide citrique ou de l'acide tartrique.

Selon l'invention, on peut utiliser simplement au moins un alcool terpénique, éventuellement en mélange avec au moins un carbur terpénique, et au moins un tensio-actif non bactéricide pour préparer une composition désinfectante ou antiseptique à large spectre bactéricide. Avantageusement, la composition se présente sous la forme d'une dispersion, d'une microémulsion ou d'une solution aqueuse de composés terpéniques, le tensio-actif ayant pour effet de disperser, de microémulsionner ou de solubiliser ces composés dans la phase aqueuse dans laquelle ils sont ordinairement insolubles. Elle peut également se présenter sous forme d'un concentré émulsionnable ou diluable, comprenant simplement les matières actives terpéniques et tensio-actives. Une dispersion, microémulsion ou solution aqueuse peut être préparée à partir d'un tel concentré par dispersion ou dilution dans l'eau.

De préférence, la composition comprend (i) de 2 à 90 %, en particulier 5 à 90 % en poids d'alcool(s) terpénique(s), seul(s) ou en mélange avec un (des) carbure(s) terpénique(s), (ii) de 2 à 50 %, n particulier 5 à 50 % en poids de tensio-actif(s) non bactéricide(s), le reste étant éventuellement constitué (iii) d'eau dans le cas d'une dispersion ou d'une solution aqueuse.

Une composition particulièrement préférée comprend (i) 5 à 20 % en poids d'au moins un desdits composés terpéniques, notamment d'huile de pin, (ii) 5 à 20 % en poids de tensio-actif (s) non bactéricid (s), l'eau représentant le complément.

Avantageusement, on utilise en outre un co-solvant non bactéricide, qui a pour seul effet de parfaire la dispersion des composés terpéniques dans l'eau. Un co-solvant de choix peut être un alcool, notamment l'isopropanol u l'éthanol; ou un éther de glycol.

De préférenc , le co-solvant représente 5 à 20 % du poids

10

15

20

25

30

de la composition, en particulier nviron 10 %.

Le co-solvant st utilisé pour son rôle d'adjuvant de solubilisation, de microémulsification ou d'émulsification afin d'améliorer l'aspect de la composition. Celle-ci peut alors se présenter sous forme de microémulsion dans le cas d'une dispersion. Ce n'est pas un ingrédient actif bactéricide à la dose à laquelle il est amené par dilution de la composition désinfectante ou antiseptique à la dose d'efficacité de cette dernière, et il n'a pas d'effet particulier sur l'efficacité de la composition finale.

Plusieurs tensio-actifs non bactéricides peuvent être employés simultanément. On note en particulier un effet de synergie très avantageux lors de l'utilisation conjointe de paraffine sulfonate de métal alcalin et de lauryléthersulfate de métal alcalin, le métal alcalin étant de préférence le sodium.

En effet, un mélange de ces tensio-actifs p rmet d conférer à une composition à base d'alcool terpénique, ou d'un mélange d'alcool et de carbure terpénique, une efficacité supérieure à c lle d'une composition ne contenant qu'un seul des tensio-actifs en quantité égal à la quantité totale de tensio-actifs présente dans le mélange.

Cet effet de synergie se manifeste à la fois pour l'activité contre les microorganismes gram-négatif et les microorganism s gram-positif.

La présente invention a également pour objet les compositions dérivant de l'utilisation d'une combinaison desdits composés terpéniques et d'au moins un tensio-actif non bactéricide telle que décrite précédemment, et ne contenant pas d'autre composé bactéricide.

En particulier, l'invention a pour objet une composition désinfectante ou antiseptique possédant une activité bactéricide à la fois sur les bactéries gram-négatif et gram-positif, ne contenant pas de dérivés phénoliques ni d'ammoniums quaternaires, et comprenant

(i) de 2 à 90 % en poids d'au moins un alcool terpénique,

10

15

20

25

30

éventuell ment en mélange avec au moins un carbur t rpénique,

(ii) de 2 à 50 % en poids d'un tensio-actif ou d'un mélange de tensio-actifs non bactéricides choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkyléthersulfates de métal alcalin, les alkylsulfonates de métal alcalin, les alkylarylsulfonates de métal alcalin, les alkylarylsulfonates de métal alcalin, les α -oléfine sulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkylsulfosuccinates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α -sulfonés, les bétaïnes, les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides et les esters d'acides organiques de tensio-actifs non loniques alcoxylés,

le reste étant constitué par de l'eau dans le cas d'une dispersion, d'une microémulsion ou d'une solution aqueuse.

Une composition avantageuse comprend (i) de l'huile de pin et (ii) un mélange de paraffine sulfonate de métal alcalin et de lauryléther-sulfate de métal alcalin, le métal alcalin étant de préférence le sodium.

L'utilisation combinée desdits composés terpéniques et d tensio-actif(s) non bactéricide(s) selon la présente invention permet d réduire la quantité d'actifs bactéricides présente dans une composition désinfectante ou antiseptique. En effet, les seuls ingrédients possédant un activité bactéricide intrinsèque dans une telle composition sont les alcools terpéniques, éventuellement en mélange avec des carbures terpéniques, qui voient leur spectre d'activité élargi. Dans le cas de produits nettoyants-désinfectants, on réduit ainsi avantageusement les rejets de matières liés à l'utilisation de la composition.

Selon leurs teneurs en alcool terpénique et en tensio-actif non bactéricide, les compositions selon l'invention sont efficaces à l'état pur ou à des doses d'emploi relativement faibles correspondant à une dilution dans l'eau d la composition inférieure à 5 %. Lorsqu'il s'agit de compositions nettoyant s désinf ctant s, cett dose d'utilisation est pleinement

50 %.

satisfaisante du point de vue du pouvoir nettoyant.

Les exemples suivants illustr nt l'invention.

Exemple 1

5

10

15

Une composition nettoyante est préparée à partir d'huile de pin et de dodécyl benzène sulfonate de sodium conformément à l'invention.

L'huile de pin utilisée est commercialisée sous la marque DERTOL® 90 par la Société Les Dérives Résiniques et Terpéniques, et constituée d'un mélange d'alcools et de carbures terpéniques dont la teneur en alcools terpéniques est comprise entre 88 et 93 % en poids.

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium employé est un produit de marque NANSA® SS 50-F, commercialisé par la Société ALBRIGHT & WILSON.

La formule de la composition est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

Huile de pin 20 %

Dodécylbenzène sulfonate de sodium 20 %

Isopropanol 10 %

Eau

L'efficacité bactéricide de la composition est mesurée conformément à la norme AFNOR NFT 72-151.

Deux souches bactériennes sont cnoisies parmi les souches AFNOR comme étant représentatives des bactéries gram-positif et gramnégatif habituellement résistantes aux désinfectants.

25

20

Pour les bactéries gram-négatif, on choisit *Pseudomonas* aeruginosa, reconnu pour sa résistance dans les essais sur les désinfectants (souche CIP A22 - Institut Pasteur).

Pour les bactéries gram-positif, on choisit *Enterococcus* hirae pour les mêmes raisons (souche CIP 5855 - Institut Pasteur).

En vu de l'essai, ces souches sont entretenues selon la

norm AFNOR NFT 72-140.

Pour la détermination de l' ffet bactéricide, les souches bactériennes sont mises en présence de la composition à diverses dilutions dans l'eau distillée.

En vue de son utilisation ultérieure en tant que nettoyant, la composition de l'exemple 1 a été testée aux dilutions de 2 % et 4 % n volume, qui représentent des concentrations acceptables pour une utilisation courante.

La composition est active à une dilution de 4 %, et est encore active à une dilution de 2 %, contre les bactéries gram-négatif et gram-positif. Le tableau 1 récapitule l'efficacité de cette composition exprimée par son activité aux doses d'essai.

TABLEAU 1

| 1 | ᆽ |
|---|---|
| • | J |

10

| | Activité sur bactéries | Activité sur bactéries |
|-------------------|-----------------------------|------------------------|
| Dilution | gram- | gram+ (Enterococcus |
| de la composition | (Pseudomonas aeruginosa) | hirae) |
| 4 % | active | active |
| 2 % | active | active |

20

25

Exemples 2 à 12

Des compositions analogues à celle de l'exemple 1 ont été préparées en remplaçant le dodécylbenzène sulfonate de sodium par divers tensioactifs non bactéricides.

La formule de la composition reste la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

| PCT/FR95/0157 |
|---------------|
|---------------|

| Huile de pin | 20 % |
|--------------|-------|
| Tensioactif | 20 % |
| Isopropanol | 10 % |
| Fau | 50 %. |

5

L'activité bactéricide de la composition est déterminée suivant le protocole AFNOR NFT 72-151 comme dans l'exemple 1 et les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-après, qui présente pour chaque exemple le tensioactif utilisé et l'activité sur gram+ et gram- des compositions aux dilutions indiquées.

10

On vérifie dans chaque cas qu'une composition témoin contenant le tensioactif mais pas d'huile de pin est inactive, aux mêmes dilutions, contre les microorganismes en question.

La formule de cette composition est la suivante:

| | Tensioactif | 20 % |
|----|-------------|-------|
| 15 | Isopropanol | 10 % |
| | Eau | 70 %. |

11 TABLEAU 2

| _ | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---|-------------------------------|--------------------|---|--|---------------------------------|---------------------------|---|---|---|---|
| | mulée sur gram- | Dilution 4% | + | + | + | + | + | + | + | + | 5% + | % + | + | + |
| 5 | Activité cumulée sur gram+/gram- | Dilution 2% | :+ | • | • | + | + | + | + | + | - | ł | | |
| | ır gram+ | Dilution 4 % | * + | + | + | + | + | + | + | + | 2% + | % 9 | + | + |
| 10 | Activité sur gram+ | Dilution 2% | + | + | • | + | + | + | + | + | 1 | • | 2 + | |
| 15 | ur gram- | Dilution 4 % | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | Activité sur gram- | Dilution 2 % | + | 1 | + | + | + | + | + | + | + | • | + | % + |
| 20 | Tensioactif | | Dodécylbenzène sulfonate de sodium | Paraffine (C ₁₃ -C ₁₇) sulfonate de sodium | Lauryléther sulfate de sodium | Décylpolyglucoside | α-oléfine (C₁₄-C₁e) sulfonate de sodium | Lauryléthersulfosuccinate de sodium | Méthyl-2 sulfolaurate de sodium | Coco amido propyl bétaine | Alkyléther sulfonate de sodium (poids moléculaire moyen PM = 690) | Alkyl (C ₁₂ -C ₁₈) sulfate de sodium | Di(éthyl hexyl)sulfosuccinate de sodium | Diester citrique d'alcool laurique éthoxylé à 7 0E |
| _ | <u>회</u> | | - | 2 | င | 4 | s. | 9 . | 7 | 8 | . 6 | 10 | = | . 12 |

Dans ce tableau, le signe – signifi que la composition est inactive contre les bactéries considérées, et le signe + signifie que la composition est active contre les bactéries considérées.

5

Les compositions des exemples 1 à 12 sont donc toutes actives contre les bactéries gram-négatif et gram-positif à une dilution de 2 à 6 % compatible avec une utilisation efficace du point de vue du pouvoir nettoyant.

10

Exemples 13 à 15

Ces exemples illustrent l'effet synergique qui se produit en utilisant conjointement du paraffine sulfonate de sodium et du lauryl´ther-sulfate de sodium, dans une composition selon l'invention.

15

Les formulations des compositions des exemples 13 à 15 sont reportées dans le tableau 3 ci-dessous (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

TABLEAU 3

20

| Composition | Exemple 13 | Exemple 14 | Exemple 15 |
|--|------------|------------|------------|
| Huile de pin | 20 % | 20 % | 20 % |
| Paraffine (C ₁₃ -C ₁₇)- sulfonate de sodium Lauryléthersulfate de | 14 % | 10 % | 6 % |
| sodium | 6 % | 10 % | 14 % |
| Isopropanol | 10 % | 10 % | 10 % |
| Eau | 50 % | 50 % | 50 % |

25

Les compositions des exemples 2, 3, 13, 14 et 15 sont

soumises à l'essai de détermination de l'activité bactéricide suivant la norme AFNOR NFT 72-151, à diverses dilutions. Les résultats sont reportés dans le tableau 4 ci-dessous.

Dans ce tableau, le signe – signifie que la composition est inactive contre les bactéries considérées, et le signe + signifie que la composition est active contre les bactéries considérées.

TABLEAU 4

| 4 | | ٠ |
|---|---|---|
| 1 | ı | 1 |

5

| Composi- | | (Pseudo | our gram- omonas rinosa) | Activité s | <u>-</u> | Activité cumulée sur gram+/gram- |
|----------|----|--------------|--------------------------------|-----------------|--------------|--|
| | | Dilution 2 % | Dilution 4 % | Dilution 2 % | Dilution 4 % | Dilution 2 % |
| Ex. | 2 | - | + | + | + | _ |
| Ex. | 3 | + | , + | - | + | - |
| Ex. | 13 | + | + | + | + | + |
| Ex. | 14 | + | + | + | + | + |
| Ex. | 15 | 48 + | + | + | ÷ | + |

15

Ces résultats montrent que l'on peut abaisser à 2 % la dilution efficace de la composition contenant un mélange de deux tensio-actifs pour obtenir une activité contre les bactéries gram+ et gram-, alors que les compositions des exemples 2 et 3 contenant la même quantité de matière active ne sont pas efficaces à cette dilution (mais elles le sont toutefois à une dilution de 4 %).

REVENDICATIONS

- 1. Utilisation d'une combinaison
- (i) d'au moins un alcool terpénique et
- (ii) d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkyléthersulfates de métal alcalin, les alkylsulfonates de métal alcalin, les alcanes sulfonates secondair s de métal alcalin, les alkylarylsulfonates de métal alcalin, les α -oléfine sulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkylsulfosuccinates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α -sulfonés, les bétaïnes, les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides et les esters organiques de tensio-actifs non ioniques alcoxylés,

en tant que mélange bactéricide actif à la fois sur les bactéries gramnégatif et gram-positif.

15

20

25

30

- 2. Utilisation selon la revendication 1 d'une combinaison
- (i) d'au moins un alcool terpénique et
- (ii) d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkyléthersulfates de métal alcalin, les alkylsulfonates de métal alcalin, les alcanes sulfonates secondaires de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkylglucosides et alkylpolyglucosides.
- 3. Utilisation d'une combinaison selon la revendication 1 ou 2, en tant que mélange bactéricide dans une composition désinfectante ou antiseptique ne contenant pas de dérivés phénoliques ni d'ammoniums quaternaires.
- 4. Utilisation d'une combinaison selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant (i) un mélange d'alcools terpéniques, contenant de 30 à 100 % en poids d'alcools terpéniques monocycliques.
- 5. Utilisation d'une combinaison selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant (i) un mélange d'au moins un alcool terpénique et

10

15

20

25

30

d'au moins un carbure terpénique.

- 6. Utilisation selon la revendication 5, selon laquelle les proportions pondérales d'alcool(s) terpénique(s) et de carbure(s) terpénique(s) sont dans un rapport de 20/80 à 95/5.
- 7. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 6, selon laquelle le mélange (i) est de l'huile de pin.
- 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, d'une combinaison (i) d'huile de pin et (ii) d'au moins un tensio-actif choisi parmi les lauryl éther sulfates de sodium, paraffine sulfonates de sodium, dodécylbenzène sulfonate de sodium, décylpolyglucoside, laurylsulfate de sodium, lauryléther sulfosuccinate de sodium, sels de sodium de 2-sulfolaurate d'alkyle, α-oléfine sulfonates de sodium, alkyléther sulfonates de sodium, dialkyl sulfosuccinates de sodium, est recitrique ou tartrique d'acide laurique éthoxylé et les alkylamidobétaïnes.
- 9. Utilisation selon la revendication 8, d'une combinaison (i) d'huile de pin et (ii) d'un mélange de paraffine sulfonate de sodium et de lauryléthersulfate de sodium.
- 10. Utilisation selon la revendication 3, selon laquelle la composition désinfectante ou antiseptique comprend (i) 2 à 90 % en poids d'au moins un alcool terpénique, éventuellement en mélange avec au moins un carbure terpénique, et (li) 2 à 50 % en poids de tensio-actif non bactéricide, le reste étant éventuellement constitué par (iii) de l'eau.
- 11. Utilisation selon la revendication 10, selon laquelle ladite composition comprend (i) 5 à 20 % en poids d'huile de pin, (ii) 5 à 20 % n poids de tensio-actif(s) non bactéricide(s), l'eau représentant le complément.
- 12. Utilisation selon la revendication 3, selon laquelle la composition comprend en outre (iv) un co-solvant non bactéricide.
- 13. Utilisation selon la revendication 12, selon laquelle le co-solvant est un alcool, notamment l'isopropanol ou l'éthanol, ou un éther

10

15

20

25

30

de glycol.

- 14. Utilisation selon l'une des revendications 12 ou 13, selon laquelle le co-solvant représente 5 à 20 % en poids de la composition.
- 15. Composition désinfectante ou antiseptique poss' dant une activité bactériclde à la fois sur les bactéries gram-négatif et gram-positif, ne contenant pas de dérivés phénoliques ni d'ammoniums quaternaires, et comprenant comme actif bactériclde un mélange de
- (i) 2 à 90 % en poids d'au moins un alcool terpénique, éventuellement en mélange avec au moins un carbure terpéniqu et
- (ii) 2 à 50 % en poids d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkylé—thersulfates de métal alcalin, les alkylsulfonates de métal alcalin, les alcanes sulfonates secondaires de métal alcalin, les alkylarylsulfonates de métal alcalin, les α -oléfine sulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les alkyléthersulfosuccinates de métal alcalin, les sels de métal alcalin des esters d'acides gras α -sulfonés, les bétaïnes, les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides et les esters organiques de tensio-actifs non ioniques alcoxylés,

le reste étant éventuellement constitué par (iii) de l'eau.

- 16. Composition selon la revendication 15, comprenant comme actif bactéricide un mélange de
- (i) 5 à 90% en poids d'au moins un alcool terpénique, éventuellementen mélange avec au moins un carbure terpénique, et
- (ii) 5 à 50 % en poids d'au moins un tensio-actif non bactéricide choisi parmi les alkylsulfates de métal alcalin, les alkyléthersulfates de métal alcalin, les alcanes sulfonates secondaires de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkyléthersulfonates de métal alcalin, les alkylglucosides et

10

alkylpolyglucosides;

le reste étant éventuellement constitué par

- (iii) de l'eau.
- 17. Composition selon la revendication 16, comprenant (i) de l'huile de pin et (ii) au moins un tensio-actif choisi parmi les lauryl éther sulfates de sodium, paraffine sulfonates de sodium, dodécylbenzène sulfonate de sodium, décylpolyglucoside, laurylsulfate de sodium, lauryléther sulfosuccinate de sodium, sels de sodium de 2-sulfolaurate d'alkyle, α-oléfine sulfonates de sodium, alkyléther sulfonates de sodium, dialkyl sulfosuccinates de sodium, esters citrique ou tartrique d'acide laurique éthoxylé et les alkylamidobétaïnes.
- 18. Composition selon la revendication 16 ou 17, comprenant en outre (iv) 5 à 20 % d'un co-solvant non bactéricide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Immetional Application No ._T/FR 95/01574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1PC 6 A01N65/00 A01N31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) AOIN CIID IPC 6

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

| C. DOCUI | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|------------|--|-----------------------|--|--|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| X | EP,A,O 467 618 (CLOROX) 22 January 1992 see claims 1,5,7 see page 2, line 1 - line 38 | 1-18 | | |
| X. | EP,A,O 288 689 (AMERICAN CYANAMID) 2 November 1988 see page 2, line 1 - page 3, line 31 | 1-18 | | |
| X | FR,A,2 397 841 (COLGATE-PALMOLIVE) 16 February 1979 see claims 1,2,7 see page 6, line 14 - line 19 | 1-18 | | |
| x | US,A,2 359 241 (A.M. PARTANSKI) 26 September 1944 see claim 8 see example 2 see page 3, left column, line 47 - line 57 | 1-18 | | |
| | -/ | | | |

| X Further documents are listed in the continuation of box C. | Patent family members are listed in annex. |
|--|---|
| 'Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 12 March 1996 | Date of mailing of the international search report 2.7. 03. 96 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, | Authorized officer |
| Fax (+31-70) 340-3016 | Decorte, D |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

International Application No

1 T/FR 95/01574

| | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| ategory * | Citation of document, with indication, where appropriately a second seco | |
| (| CA,A,1 120 820 (AMERICAN CYANAMID) 30 March 1982 see claims see page 3, line 77 - line 12 | 1-18 |
| (| CA,A,1 153 267 (AMERICAN CYANAMID) 6 September 1983 see page 6, line 1 - line 9 | 15-18 |
| (| CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 24, 16 December 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 258736r, | . 1-18 |
| | see abstract & CS,A,269 725 (H. UHROVA ET AL.) 6 February 1991 | |
| | | |
| | | - |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| 1 | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
. _T/FR 95/01574

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---|---|--|
| EP-A-0467618 | 22-01-92 | AU-B- CA-A- JP-A- | 8048991 2046996 4261500 | 16-01-92 17-01-92 17-09-92 |
| EP-A-0288689 | 02-11-88 | US-A- AT-T- AU-B- AU-B- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- ZA-A- | 4867898 121771 623850 1334988 1329103 3853646 3853646 2070830 8802041 | 19-09-89 15-05-95 28-05-92 22-09-88 03-05-94 01-06-95 08-02-96 16-06-95 19-09-88 |
| FR-A-2397841 | 16-02-79 | GB-A- BE-A- | 1583765 869048 | 04-02-81 16-11-78 |
| US-A-2359241 | 26-09-44 | NONE | | |
| CA-A-1120820 | 30-03-82 | JP-A- | 55008099 | 21-01-80 |
| CA-A-1153267 | 06-09-83 | NONE | | |